



TITLE:

# Analysis of nonlinear vibrational spectroscopies using molecular dynamics simulation( Digest\_要約 )

AUTHOR(S):

Ito, Hironobu

---

CITATION:

Ito, Hironobu. Analysis of nonlinear vibrational spectroscopies using molecular dynamics simulation. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20190>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2017-07-01に公開

# 学位論文の要約

題目 Analysis of nonlinear vibrational spectroscopies using molecular dynamics simulation  
(分子動力学法による非線形振動分光スペクトルの解析)

氏名 伊藤 広伸

## 序論

液体凝縮相における分子振動は位相緩和過程, エネルギー緩和過程, 分子内・分子間振動カップリングなど様々な動的過程で重要な役割を果たしている. 振動分光法は観測する系の動的な性質を明らかにするうえで極めて有力な手法であるが, 時間変数を一つしか持たない 1 次元振動分光法では非調和的な振動運動や振動モード間の相互作用, また均一・不均一広がりなどの差異を検出することは困難である. 一方で, 2 次元ラマン振動分光法はそれらの情報を主な観測量として得ることができるが, カスケード問題による実験的な制約がある. また, 近年新しく分子間振動を測定するための実験的手法として開発された 2 次元 THz-Raman 分光法はカスケード問題による実験的な制約を克服したが, その理論的解析は行われておらず, 各振動シグナルから得られる詳細な情報は不明確であった. 加えて, 分子内と分子間振動モードを直接的に観測・解析するための手法は確立していなかった. また, 計算によって得られた振動分光スペクトルの結果は, 使用した分極率関数に大きく依存するが, 過去の分子動力学法によるスペクトル計算において, 用いられた分極率関数には分子間電荷移動効果は無視されていた.

各種分子液体における 2 次元テラヘルツラマンシグナル計算: 標準見本

様々な液体分子に対して, フル分子動力学法による 2 次元 THz-Raman 振動分光シグナル計算を行い, 非マルコフ的な揺動・散逸効果を取り入れたブラウン振動子モデルによる解析を行った. 解析の結果, RTT シグナルはポテンシャルの非調和性が強く観測され, TRT シグナル, TTR シグナルはそれぞれ系の均一性・不均一性の検出, エネルギー緩和を観測することに適していることが分かった. さらに各液体の性質として, 水とメタノールにおける秤動運動の不均一性は 100 fs 以上続くが, ホルムアミドの秤動運動と並進運動は均一性が強いことが分かった.

## 液体水の分子間と分子内振動モードに対応した 2 次元赤外ラマン分光のシミュレーション

液体水に対してフル分子動力学法による 2 次元振動分光スペクトル計算を行い、非マルコフ的な揺動・散逸効果を取り入れた多振動モード型ブラウン振動子モデルによる解析を行った。直、本研究では分子内振動モードと分子間振動モード間の振動カップリングの解析を行うため、THz 過程を IR 過程に拡張した。ブラウン振動子モデルによる解析の結果、各モード間の機構的非調和カップリングの強さを比較したところ、分子内 OH 伸縮振動モード ( $3000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ) と分子間並進振動モード ( $0\sim 200\text{ cm}^{-1}$ ) 間における機構的非調和カップリングは分子内 OH 伸縮振動モードと分子内 HOH 変角振動モード ( $1500\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ ) 間の機構的非調和カップリングと比べて大きいことが分かった。本研究で行った 2 次元振動分光スペクトル計算及び非マルコフ的な揺動・散逸効果を取り入れた振動モード型ブラウン振動子モデルを利用した分子内-分子間振動モードカップリングの直接的な解析は初めてであり、振動モード間カップリングを解析するための新しい手法と言える。

## ラマンスペクトルにおける液体水の分子間電荷移動の効果

電子状態計算の情報を基に分子間電荷移動の効果を取り入れた分極率関数を開発し、古典分子動力学法により液体水のラマン振動スペクトルにおける分子間電荷移動効果を考察した。解析の結果、ラマン振動スペクトルの並進運動に対応したスペクトルピークは分子間電荷移動の効果により大きく減少することが分かった。また、2 次元ラマン及び 2 次元テラヘルツラマン振動分光を計算した結果、分子間電荷移動効果によりエコーシグナルが増強されることが分かった。